ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SYNTHÈSES

SUR

LE MERCURE

ET

LE COLCHIQUE

Présentées et soutenues à l'École supérieure de Pharmacie

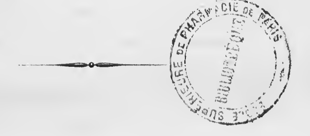
Le 5 *août* 1868,

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

PAR

LOUIS-ÉDOUARD KÉNICK

Né à Champs-sur-Marne (Seine-et-Marne).



PARIS
IMPRIMERIE ADMINISTRATIVE DE PAUL DUPONT
RUE DE GRENELLE-SAINT-HONORÉ, 45.

1868

ADMINISTRATEURS

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
Chatin, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. Caventou.

PROFESSEURS

MM.	Bussy	Chimie inorganique.
	Berthelot	Chimie organique.
	Lecanu	Pharmacie.
	Chevallier	Pharmacie.
	Chatin	Botanique.
	A. Milne Edwards	Zoologie.
	N	Toxicologie.
	Buignet	Physique.
	Planchon	Histoire naturelle. Des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

M. Regnauld.

M. Bouchardat.

AGRÉGÉS

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

PRÉPARATIONS

MERCURE

I. — OXYDE ROUGE DE MERCURE.

Mercure pur	500
Acide nitrique à 1.42	375

II. — PROTOCHLORURE DE MERCURE PAR SUBLIMATION.

Deutochlorure de mercure	400
Mercure pur	300

III. — DEUTOCHLORURE DE MERCURE.

Deutosulfate de mercure	500
Chlorure de sodium décrépité	500
Bioxyde de manganèse	50

IV. — CYANURE DE MERCURE.

Bleu de Prusse	80
Deutoxyde de mercure	60

V. — NITRATE ACIDE DE DEUTOXYDE DE MERCURE.

Mercure	100
Acide nitrique à 1.42	150

COLCHIQUE

I. — EXTRAIT ALCOOLIQUE DE SEMENCES.

Semences de colchique	500
Alcool à 60°	3,000

II. — MELLITE DE BULBES.

Bulbes de colchique	100
Miel blanc	1,200

III. — TEINTURE DE SEMENCES.

Semences de colchique pulvérisées	100
Alcool à 60°	1,000

IV. — VINAIGRE DE BULBES.

Bulbes de colchique	100
Vinaigre blanc	1,200

V. — VIN DE SEMENCES.

Semences de colchique	30
Vin de Malaga	500

DU MERCURE

La découverte du MERCURE remonte à une époque très-reculée. En Égypte, les magiciens faisaient usage de ce métal dans leurs prestiges et leurs enchantements, pour imiter quelques-uns des miracles de Moïse. Du temps de Pline et de Dioscoride, il était déjà employé à la dorure, et ces auteurs ont indiqué son extraction au moyen du cinabre.

Il a été nommé par les Romains *argentum vivum*, d'où le nom de *vif-argent* sous lequel on le désigne quelquefois. Les Grecs l'appelaient *hydrargyre* (de ὕδωρ et ἄργυρος), ce qui signifie *eau d'argent*. Il doit son nom de *mercure* aux alchimistes, qui lui supposaient des rapports mystérieux avec la planète de ce nom.

Par son éclat et sa fluidité, le mercure simule assez bien l'argent liquide, ce qui explique l'ardeur avec laquelle les alchimistes firent sur lui les tentatives les plus nombreuses et les plus variées dans le but d'obtenir sa transmutation en métal noble. Leurs efforts multipliés restèrent sans résultat au point de vue du *grand-œuvre*, il est vrai, mais, sous d'autres rapports, ils furent l'occasion de découvertes souvent remarquables que la science sut mettre à profit, et de tous les travaux opiniâtres dont le mercure fut l'objet sortit une grande partie des connaissances que nous possédons aujourd'hui sur ce métal si important.

Les anciens regardaient le mercure comme un poison très-dangereux, et, pour cette raison, s'abstenaient d'en faire usage dans le traitement des maladies ; aussi l'emploi des préparations mercurielles est-il de date assez récente. Il faut arriver jusqu'au XIe siècle pour voir les Arabes se servir de quelques-uns de ces médicaments contre les dartres,

la lèpre et plusieurs autres affections de la peau. Ce n'est qu'à l'époque de l'apparition de la syphilis que l'usage du mercure commença à se répandre en Europe; on publia alors une foule d'écrits sur ce sujet, et le premier qui parut est dû à Widmann, en 1497. Plus tard, parmi ceux qui employèrent les préparations à base de mercure, il faut citer Vigo et Béranger de Carpi; mais c'est Paracelse qui, le premier, administra les mercuriaux à l'intérieur pour la guérison de la syphilis. Depuis, le mercure a pris dans la thérapeutique une place très-importante et a été appliqué sous toutes les formes au traitement d'un grand nombre de maladies.

Propriétés. — Le mercure (Hg = 100 ou 1250) est le seul métal qui soit liquide à la température ordinaire. Sans odeur et sans saveur, il présente, à l'état de pureté, une couleur blanche éclatante et légèrement bleuâtre qui rappelle celle de l'argent.

Il a été solidifié, pour la première fois, le 25 décembre de l'année 1759, par les membres de l'académie de Saint-Pétersbourg, en plongeant des thermomètres contenant de ce métal dans un mélange de neige et de nitrate de potasse: l'abaissement de température ainsi produit, joint au froid considérable qui régnait à cette époque de l'année, permit à l'expérience de réussir d'une manière complète. Aujourd'hui, on réalise facilement la congélation du mercure au moyen du bain d'acide carbonique solide et d'éther; et, grâce aux travaux remarquables de M. Boutigny sur l'état sphéroïdal, M. Faraday a pu retirer en quelques secondes d'un creuset ardent 31 grammes de mercure congelé et refroidi à une température de plus de 80° au-dessous de zéro; phénomène qui surprend au premier abord, mais dont il est facile de se rendre compte par un examen attentif.

C'est à — 40° que le mercure prend l'état solide; sous cette forme, il est très-malléable. Thilorier a pu en faire des médailles dont quelques-unes furent même frappées au balancier. Il cristallise dans le système cubique, comme la plupart des métaux; ses cristaux affectent la forme d'octaèdres réguliers.

Le mercure se dilate assez régulièrement, surtout de 0 à 100°; aussi lui a-t-on donné la préférence sur les autres liquides dans la construction des thermomètres. Il bout à 360°. Malgré ce point d'ébullition très-élevé, le mercure émet des vapeurs à la température ordinaire; on peut le prouver, en mettant une certaine quantité de mercure dans un flacon, et en suspendant près de la surface du liquide une feuille d'or: on voit bientôt ce métal se recouvrir d'une couche blanche d'amalgame.

Mélangé et chauffé avec de l'eau, le mercure est entraîné en assez grande quantité à la distillation par la vapeur aqueuse.

Lorsqu'on verse du mercure sur une surface plane, il se divise en une multitude de petits globules arrondis et très-mobiles, s'il est pur; mais il suffit d'une proportion très-faible de métaux étrangers pour lui faire perdre cette propriété; il présente alors une certaine viscosité et s'allonge sous forme de larmes adhérentes; en un mot, il *fait la queue*. Amalgamé à 1/4000 de plomb, il forme dans les tubes une surface plane, tandis que, à l'état de pureté, il offre, dans les mêmes circonstances, un ménisque convexe, et ne mouille presque aucun corps.

D'après M. Regnault, la densité du mercure est de 13.59; elle est donc considérable

et explique pourquoi le plomb, le fer et la plupart des autres métaux flottent à sa surface, comme le liége sur l'eau. A l'état solide, sa densité est de 14.4 ; enfin la densité de sa vapeur est de 6.976.

Contrairement à ce qu'on observe dans les liquides, le mercure est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité ; cette propriété est importante à noter et fait ressortir la nature métallique du mercure. On sait qu'une exception du même genre a lieu dans les gaz en faveur de l'hydrogène ; s'appuyant sur ce caractère spécial et sur d'autres considérations tirées du rôle de ce gaz dans un grand nombre de réactions de la chimie, plusieurs savants supposent que l'hydrogène pourrait bien être la vapeur d'un métal. S'il en était ainsi, nous aurions pour chaque état des corps dans la nature un représentant parmi les métaux : l'hydrogène pour les corps gazeux, le mercure pour les liquides, et tout autre métal pour l'état solide.

Le mercure est insoluble dans l'eau. Suivant M. Baudrimont, c'est à la faveur des sels, et, en particulier, des chlorures alcalins contenus dans l'eau ordinaire, que le mercure est attaqué légèrement par ce liquide. On comprend, dès lors, que l'*Eau mercurielle simple*, qui est obtenue par décoction, doit présenter une composition très-variable. En agissant sur de l'eau et du mercure tout à fait purs, il y aurait insolubilité complète du métal dans l'eau.

Agité avec les dissolutions de certains sels, entre autres le nitrate de potasse et le chlorure de calcium, le mercure se divise en une infinité de petits globules qui ne se réunissent que difficilement (Millon). D'un autre côté, M. Mialhe a démontré d'une manière incontestable qu'il est attaqué à la longue, mais en présence de l'air, par ces mêmes dissolutions et principalement par les chlorures alcalins.

Le mercure s'altère lentement au contact de l'air humide (Guibourt), et se recouvre d'une pellicule grisâtre de protoxyde de mercure, ou plutôt de bioxyde mélangé intimement avec un excès de métal. Vient-on, en effet, à chauffer cette substance dans un courant d'azote, le mercure se volatilise, et il reste de l'oxyde rouge.

Si l'on chauffe le mercure à la température de l'ébullition, il absorbe alors beaucoup plus rapidement l'oxygène de l'atmosphère et se convertit en bioxyde.

Lorsqu'on mélange le mercure avec des matières grasses, il *s'éteint* et se transforme en un corps noir, que certains chimistes ont considéré comme un oxyde, mais qui paraît n'être que du mercure très-divisé. C'est ainsi que l'on prépare l'*onguent mercuriel double*.

L'eau n'est décomposée par le mercure à aucune température ; c'est là, d'ailleurs, un caractère commun aux métaux de la sixième section.

Le phosphore n'a sur lui aucune action, mais il n'en est pas de même du chlore qui l'attaque, même à froid, et produit une véritable incandescence lorsque le mercure est porté à l'ébullition.

Quant à l'acide chlorhydrique, il n'agit pas d'une manière sensible ; néanmoins, suivant l'observation de M. Regnault, si l'air intervient, il se forme de l'eau et du bichlorure de mercure. L'acide en dissolution ne l'altère que très-difficilement.

L'acide sulfurique chaud et concentré est décomposé par le mercure, avec formation de sulfate de mercure et dégagement d'acide sulfureux; c'est un des procédés de préparation du gaz sulfureux.

L'acide azotique dissout le mercure, même à froid, et le transforme en azotate de protoxyde de mercure, si le métal est en excès; mais à chaud, et avec un excès d'acide, on obtient de l'azotate de bioxyde.

Amalgames. — Le mercure forme, avec un grand nombre de métaux, des alliages auxquels on donne le nom d'*amalgames*, et qui, généralement, sont liquides ou solides, suivant que le mercure ou le métal étranger prédomine. D'après Berzélius, ces amalgames, comme tous les autres alliages, sont des combinaisons bien définies et pouvant cristalliser. Lorsqu'on dissout un métal dans le mercure, le composé qu'on obtient reste mélangé au mercure employé en excès, comme il arriverait, par exemple, si l'on mettait en présence un acide et une base en proportions non rigoureusement déterminées; mais, quand on presse un amalgame liquide dans un nouet formé d'une peau de chamois, celle-ci laisse passer à travers ses pores l'excès de mercure qui retenait l'alliage en dissolution; ce phénomène de séparation n'aurait pas lieu avec les solutions ordinaires.

En général, le mercure ne s'allie pas directement avec les métaux dont le point de fusion est très-élevé, tels que le fer, le nickel, le cobalt; cependant on peut le combiner avec le platine, lorsque celui-ci est très-divisé. Pour le fer, le nickel, etc., il faut avoir recours à l'amalgame de potassium que l'on traite par une dissolution neutre du métal à amalgamer.

Avec le potassium et le sodium, la combinaison est très-rapide; la masse devient incandescente, et le produit ainsi formé décompose l'eau.

Nous terminerons ce rapide aperçu sur les alliages du mercure en citant quelques-uns des amalgames les plus connus.

Amalgame d'or. — Cet alliage, usité autrefois pour la dorure, se prépare en triturant huit parties de mercure avec une partie d'or en feuilles; lorsque la dissolution est opérée, on comprime le mélange pour séparer l'excès de mercure: on obtient ainsi une masse pâteuse ayant pour composition approximative deux parties de mercure et une partie d'or. Pour dorer avec cet amalgame, il suffit de l'appliquer à la surface des objets, et de soumettre ces derniers à l'action d'une température assez élevée pour volatiliser le mercure. Cette méthode permet d'obtenir une dorure d'une grande solidité; mais son prix de revient considérable et les dangers qu'elle présente pour la santé des ouvriers doreurs ont fait renoncer à son emploi depuis la belle découverte de Ruolz.

Amalgame d'argent. — Cet amalgame cristallise facilement. La nature nous l'offre tout formé et sous trois compositions différentes : 1° Hg^2Ag ou *mercure argental* de Haüy, en dodécaèdres rhomboïdaux ; 2° Hg^3Ag ; 3° $HgAg^6$ ou *arquérite*, cristallisée en octaèdres, et constituant une mine importante du Chili. C'est à l'aide d'un amalgame d'argent que l'on argentait autrefois les métaux ; mais les motifs qui ont fait abandonner la

dorure au mercure, ont amené également la substitution des procédés galvaniques à l'argenture par amalgamation.

Amalgame de cuivre. — Le mercure forme, par voie indirecte, avec le cuivre, un amalgame qui, chauffé vers 340° et broyé dans un mortier, constitue l'alliage employé par les dentistes pour plomber les dents. Ce composé présente une texture cristalline et acquiert avec le temps une très-grande dureté.

Amalgame d'étain. — Les amalgames d'étain sont assez nombreux. L'un d'entre eux sert à la préparation de l'or musif; mais le plus important de tous est connu sous le nom de *tain*, et possède un brillant métallique qui lui a valu son application à l'étamage des glaces.

Amalgame de bismuth. — Le bismuth se dissout facilement dans le mercure. L'amalgame formé d'une partie de bismuth et de quatre parties de mercure adhère fortement aux corps avec lesquels on le met en contact ; de là son emploi pour étamer les ballons de verre à l'intérieur.

Métallurgie du mercure. — Le mercure se rencontre assez rarement à l'état de liberté dans la nature. Il existe dans quelques mines de cinabre, sous forme de petits globules, et il suffit, lorsqu'on en a récolté une quantité suffisante, de le filtrer à travers une peau de chamois pour l'avoir à l'état de pureté.

Le *cinabre* (bisulfure de mercure HgS) est le minerai de mercure le plus abondant ; il fournit à lui seul la presque totalité du métal répandu dans le commerce. On le trouve au-dessous du grès rouge, entre celui-ci et les schistes bitumineux qui forment la partie supérieure du terrain houiller, c'est-à-dire dans les couches les plus anciennes des terrains secondaires. Ses gisements les plus considérables, en Europe, sont : celui d'Almaden, en Espagne, dans la province de la Manche ; celui d'Idria, en Carniole, et un troisième, moins important que les deux autres, dans le duché des Deux-Ponts. On en trouve également en Chine, au Japon et au Pérou.

L'extraction du mercure au moyen du cinabre s'effectue par deux procédés principaux : le premier, qui est usité dans le duché des Deux-Ponts, consiste à réduire le minerai par le fer ou la chaux, à une haute température, et donne un métal très-pur ; dans le second, le sulfure est soumis à un grillage qui dégage le soufre à l'état d'acide sulfureux, et met en liberté le mercure que l'on condense alors dans des appareils spéciaux. Ce dernier procédé est suivi à Almaden et à Idria ; le principe du traitement est le même dans les deux endroits, mais il existe une différence dans la disposition et dans la forme des appareils, surtout pour la condensation. A Almaden, on place plusieurs couches de cinabre, formées de fragments de plus en plus petits, sur la sole d'un fourneau percé de trous. Le combustible étant allumé, le grillage s'opère par l'action de la flamme qui vient lécher le minerai. Des ouvertures, pratiquées à la partie supérieure du fourneau, permettent aux vapeurs mercurielles de se rendre dans une série d'allonges en terre, emboîtées les unes dans les autres, auxquelles on donne le nom d'*aludels*, et que l'on a

disposées sur deux plans inclinés en sens contraire. Le métal se déverse dans un réservoir commun, et les vapeurs, qui n'ont pu se condenser dans les aludels, arrivent dans une grande chambre où la condensation se termine, tandis que l'acide sulfureux s'échappe seul dans l'atmosphère.

A Idria, les fourneaux sont à trois voûtes. On charge ces dernières avec le minerai, que l'on dispose suivant sa grosseur, comme précédemment. Quant aux appareils de condensation, ils sont plus parfaits qu'à Almaden ; ils se composent d'un certain nombre de chambres communiquant entre elles par des ouvertures alternativement placées en haut et en bas ; par ce moyen, la vapeur mercurielle, contrariée dans son passage, est obligée de parcourir un plus grand trajet et se refroidit avec plus de facilité. Enfin, dans les dernières chambres, on fait arriver constamment de l'eau sous forme de cascades, afin que la condensation soit aussi complète que possible.

Avant d'être livré au commerce, le mercure est débarrassé, par la filtration, de la suie grasse qui l'accompagne. On le renferme ensuite dans des bouteilles en fer (Almaden), ou dans des poches de peau de mouton (Idria).

Altérations. — Falsifications. — Purification. — Le mercure, en raison de la propriété qu'il possède de dissoudre certains métaux, se prête aisément à la falsification ; aussi, renferme-t-il assez souvent du zinc, de l'étain, du plomb et du bismuth. Lorsque la proportion de ces métaux est un peu considérable, la fraude est facile à reconnaître ; en effet, quand le mercure a perdu sa fluidité et son aspect brillant, il adhère aux parois des vases et *fait la queue,* ainsi que nous l'avons dit déjà dans un autre endroit. Pourtant, ce moyen est loin d'offrir une certitude absolue, car les caractères physiques dont nous venons de parler se retrouvent également dans le mercure pur, mais humide, ou souillé par des matières grasses. M. E. Baudrimont a donné un procédé qui permet de connaître facilement le degré de pureté du mercure :

« On dissout de 5 à 10 grammes de ce métal dans l'acide azotique pur, en opérant dans un matras à fond plat. On évapore ensuite cette dissolution à siccité au bain de sable, et l'on en continue la calcination. Si le mercure est pur, il ne doit laisser aucun résidu ; s'il contient des métaux étrangers, ceux-ci ne pouvant donner que des oxydes fixes par la décomposition de leurs azotates, ces oxydes resteront au fond du matras. »

L'impureté du mercure étant mise hors de doute, il faut procéder à la séparation des métaux étrangers. Plusieurs moyens ont été proposés pour atteindre ce but ; nous allons les exposer en quelques mots :

Parlons d'abord de la distillation. Ce procédé, généralement suivi autrefois, est difficile à mettre en pratique et défectueux au point de vue du résultat, car le zinc et le bismuth sont entraînés en proportion notable par les vapeurs mercurielles. Quoi qu'il en soit, l'opération s'effectue, pour de petites quantités, dans une cornue de verre, et pour de plus grandes masses, dans une de ces bouteilles en fer forgé qui servent au transport du mercure ; dans les deux cas, le col de l'appareil distillatoire doit être muni d'un nouet plongeant dans l'eau, afin d'éviter l'absorption, et il est utile, suivant M. E. Baudri-

mont, de recouvrir de limaille de fer la surface du mercure : on régularise ainsi l'opération, et l'on prévient en partie l'inconvénient des soubresauts.

Berzélius avait recours au nitrate de mercure. Son procédé consiste à agiter le métal chauffé à 40° avec une solution concentrée de ce sel; après un contact de plusieurs jours, le mercure, précipité à l'état métallique, se trouve remplacé dans le nitrate par les métaux étrangers. On décante alors la dissolution, on lave le mercure avec de l'eau distillée, on le fait sécher et on le passe dans un entonnoir à douille effilée.

La méthode suivante, adoptée par le Codex, est facile à exécuter et permet d'arriver au même résultat, en substituant l'acide azotique dilué au nitrate de mercure :

Mercure 2000. Acide nitrique à 1.42 20.

« On introduit le mercure dans un flacon de capacité suffisante et l'on y mêle l'acide nitrique, préalablement étendu de deux fois son volume d'eau. On prolonge le contact pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment la masse. Au bout de ce temps, on enlève par décantation la solution surnageante qui emporte avec elle les métaux étrangers; on lave à grande eau le mercure ainsi purifié et on le fait sécher avec soin. »

Suivant le procédé de M. Millon, on fait subir au mercure un traitement analogue à celui qui précède, en employant l'acide azotique étendu, puis on le dissout à chaud dans de l'acide pur, en ayant soin de laisser comme résidu 1/10 du poids du métal primitif. On évapore ensuite à siccité la solution de nitrate ainsi formée, et l'on obtient finalement le mercure par une forte calcination, en passant par l'oxyde rouge.

M. Ulex, de Hambourg, a conseillé l'emploi du perchlorure de fer : ce sel est ramené au minimum par les métaux étrangers, mais le chlore devenu libre transforme ceux-ci en chlorures.

Enfin, pour séparer l'étain du mercure, M. Wackenroder fait usage d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. On agite fréquemment et, lorsqu'il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique, on porte la température à 80° pendant deux heures environ ; on lave ensuite le mercure et on le dessèche.

Lorsque le mercure est simplement sali par des matières grasses, il suffit de l'agiter pendant quelque temps avec une solution alcaline et de terminer par un lavage à l'eau simple.

Préparation du mercure dans les laboratoires. — La décomposition du cinabre, à l'aide de la chaux ou du fer, nous offre peut-être le meilleur moyen d'obtenir le mercure entièrement privé de métaux étrangers. Pour réaliser cette opération dans les laboratoires, on introduit un mélange de deux parties de cinabre très-pur et de une partie de limaille de fer ou de chaux vive dans une cornue de grès, ou mieux dans une cornue de fer, et l'on chauffe jusqu'au rouge. On adapte un nouet au col de la cornue, comme dans la distillation ordinaire du mercure. Ce procédé, qui donne un métal exempt de matières étrangères, n'est que l'application en petit de la méthode pratiquée en grand dans le duché des Deux-Ponts.

Usages. — Le mercure reçoit de nombreuses applications dans les arts et dans l'industrie. La méthode de chloruration, en Amérique, et la méthode saxonne, en Europe, en absorbent de très-grandes quantités pour l'extraction de l'argent. C'est le point de départ de la préparation de tous les sels de mercure, et la chimie l'utilise, en outre, pour recueillir certains gaz qui seraient dissous par l'eau. Il sert également à l'extraction de l'or. La physique en fait usage journellement pour une foule d'expériences, et indique son emploi dans la construction des baromètres, thermomètres, etc. Nous avons parlé des amalgames ; le plus important sert à l'étamage des glaces.

En médecine, le mercure est employé très-fréquemment; les principaux médicaments dont il fait partie sont : *l'onguent mercuriel double* ou *onguent napolitain*, dont l'origine remonte aux médecins arabes Sérapion, Avicenne, etc., suivant Trousseau et Pidoux, et à Jean de Vigo, selon Guibourt; *l'onguent gris* ou *pommade mercurielle simple*, et *l'emplâtre de Vigo*. Viennent ensuite, mais offrant beaucoup moins d'intérêt : *l'eau mercurielle simple*, le *mercure saccharin*, le *mercure gommeux* et les *pilules de Plenck*, les *pilules mercurielles simples* ou *pilules bleues*, les *pilules de Belloste*, les *pilules de Sédillot*, etc., etc.

Combinaisons formées par le mercure.

L'histoire des combinaisons formées par le mercure nous entrainerait trop loin. Nous nous bornerons à indiquer sommairement les composés et préparations à base de mercure employés en pharmacie, nous réservant d'étudier d'une manière plus détaillée le protochlorure et le bichlorure de mercure, qui sont les deux sels les plus importants formés par ce métal. Nous donnerons également les caractères des sels de mercure, ainsi que les procédés de dosage les plus suivis, et nous terminerons par la toxicologie et les propriétés thérapeutiques des mercuriaux.

Oxydes.

Le mercure forme avec l'oxygène deux oxydes dont le premier, tombé dans un oubli à peu près absolu, est nommé à tort *protoxyde de mercure*, puisqu'il a pour formule Hg^2O, et que l'oxyde suivant est représenté par HgO. Ce protoxyde peut s'obtenir en versant une dissolution d'azotate mercureux dans de la potasse caustique; c'est un produit très-instable.

Le second oxyde, que l'on devrait appeler protoxyde de mercure, est connu depuis environ 1200 ans, et porte différents noms suivant la manière dont il a été obtenu; chimiquement parlant, c'est le *bioxyde de mercure*.

Préparé en chauffant le mercure au contact de l'air, il constitue le *précipité per se* des anciens alchimistes. On se rappelle que l'illustre Lavoisier établit la composition de l'air atmosphérique en réalisant cette préparation dans un appareil nommé *enfer de Boyle* et en portant à une température d'environ 400° la substance rouge qu'il avait ainsi recueillie.

Ce procédé, intéressant au point de vue historique, est rarement suivi dans les laboratoires, parce qu'il ne donne qu'une très-petite quantité de bioxyde de mercure. On préfère décomposer l'azotate de mercure par une calcination ménagée : on a alors le *précipité rouge*.

En versant un excès de potasse ou de soude dans une dissolution de bichlorure de mercure, on forme un précipité jaune qui est encore du bioxyde de mercure anydre. Cette *modification jaune* possède des affinités plus énergiques que celles de l'oxyde rouge; ainsi le chlore l'attaque avec facilité et l'acide oxalique la dissout rapidement, même à froid, ce qui n'a pas lieu pour l'oxyde rouge. L'*eau phagédénique* la renferme toute formée; cette eau sert au pansement des ulcères vénériens et scrofuleux.

Le bioxyde rouge était employé autrefois à l'intérieur contre la syphilis, mais ses effets dangereux et incertains l'ont fait réserver exclusivement pour l'usage externe, où il rend beaucoup de services comme cathérétique. Il forme la base d'un grand nombre de pommades ophthalmiques, dont quelques-unes ont même une réputation de longue date; nous citerons : la *pommade au précipité rouge*, la *pommade de Lyon*, l'*onguent brun*, les pommades ophthalmiques de *Saint-Yves*, de *Desault*, de *Régent;* la pommade de la *veuve Farnier* n'est qu'une modification de la pommade de Régent.

Sulfures.

Il y a deux combinaisons du mercure avec le soufre, qui correspondent aux deux oxydes précédents; elles ont pour formule Hg^2S et HgS. La seconde, le bisulfure, est seule usitée, et se rencontre dans la nature en masses compactes d'un rouge violet foncé : c'est le cinabre; ou, plus rarement, sous la forme d'une poudre très-dense désignée sous le nom de *vermillon*, et possédant une teinte rouge très-vive.

On peut produire artificiellement le bisulfure de mercure ; il affecte alors deux modifications : l'une noire, appelée *éthiops minéral;* l'autre rouge, portant les noms de cinabre et de vermillon comme les composés naturels. Ces deux modifications se préparent par voie sèche et par voie humide.

Etiops minéral. — Pour former ce corps par voie sèche, on triture une partie de mercure et deux parties de soufre dans un mortier de verre, jusqu'à ce que le mercure ait entièrement disparu. Le produit ainsi obtenu n'est qu'un mélange de soufre et de sulfure de

mercure. Il entre dans la composition du *sucre vermifuge mercuriel*, du *chocolat vermifuge*, des *pilules antiscrofuleuses*. Ses effets sont incertains, parce que sa composition est elle-même très-variable; aussi ne devrait-on jamais l'employer comme médicament.

Préparé par voie humide, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré en grand excès dans une solution d'un sel de bioxyde de mercure, l'éthiops minéral se présente sous forme d'une poudre noire très-belle; mais sa composition n'est pas la même que celle de l'éthiops précédent.

Cinabre. — Vermillon. —On prépare généralement le cinabre en sublimant un mélange intime de mercure et de soufre fondu. La Hollande et l'Autriche en produisent de très-grandes quantités.

Broyé avec de l'eau et porphyrisé il constitue le *vermillon*, mais on l'obtient plus ordinairement à ce dernier état en le formant directement par la voie humide. Les différents procédés qu'on a indiqués à ce sujet sont encore assez imparfaits, et aucun des vermillons européens ne peut rivaliser pour la richesse et la pureté de la nuance avec celui qui nous vient de la Chine, où son mode de fabrication est tenu dans le plus grand secret.

Nous avons montré suffisamment l'importance du cinabre naturel, en parlant de l'extraction du mercure; il est donc inutile d'insister de nouveau à cet égard. En médecine, on l'emploie en fumigation dans certaines maladies de la peau.

Quant au vermillon, ses usages pharmaceutiques sont très-restreints; il entre dans la composition de la *poudre tempérante de Sthal*. On en emploie de grandes quantités dans la peinture et dans la confection des fards.

Iodures.

Le mercure se combine avec l'iode en plusieurs proportions. Deux des composés qu'il forme sont seuls usités en pharmacie, savoir le proto-iodure Hg^2I et le bi-iodure HgI.

Le *proto-iodure de mercure* se présente sous la forme d'une poudre jaune verdâtre, insoluble dans l'eau, l'éther et l'alcool. On a donné au sujet de sa préparation un assez grand nombre de procédés; le meilleur consiste à mélanger par trituration, et avec l'alcool pour intermède, un équivalent d'iode avec deux équivalents de mercure. Ce composé, suivant l'observation de M. Mialhe, renferme toujours un peu de bi-iodure; il faut avoir soin de l'en priver entièrement par des lavages à l'alcool.

Le proto-iodure est administré à la dose de 40 à 50 centigrammes par jour, dans les maladies syphilitiques et scrofuleuses; on doit éviter son association avec l'iodure de potassium qui déterminerait la formation du bi-iodure de mercure, car ce dernier sel est un poison très-actif.

On fait avec l'iodure mercureux des pilules, une pommade, un collutoire, etc.

Le *bi-iodure de mercure* est généralement obtenu par double décomposition, au moyen du bichlorure de mercure et de l'iodure de potassium en dissolution et à équivalents égaux, ou plutôt en maintenant dans la liqueur un léger excès d'iodure alcalin : $HgCl + KI = HgI + KCl$.

Le précipité ainsi formé présente une magnifique couleur rouge ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et dans l'iodure de potassium.

On l'emploie en médecine à la dose de 5 à 10 centigrammes ; on en fait une pommade, des pilules. Mais le meilleur moyen de l'administrer consiste à le donner en dissolution dans l'iodure de potassium ; à cet état il entre dans la composition du *sirop* et des *pilules de Gibert*.

Cyanure.

Le *cyanure de mercure*, $HgCy$ ou HgC^2Az, a été découvert, ainsi que l'acide cyanhydrique, par Scheele et étudié par Gay-Lussac. Il agit comme un poison extrêmement énergique et n'est plus guère employé en médecine. On le prépare par plusieurs procédés. Celui du Codex consiste à faire réagir le bioxyde de mercure sur le bleu de Prusse, en présence de l'eau, à la température de l'ébullition :

$$2\,Fe^2Cy^3, 3\,FeCy + 9\,HgO = 3\,FeO + 2\,Fe^2O^3 + 9\,HgCy.$$

Dans un autre, dû à M. Liebig, on soumet à l'action de l'eau bouillante un mélange de ferrocyanure de potassium et de sulfate mercurique :

$$2\,(K^2, FeCy^3)^* + 6\,(HgO, SO^3) = 4\,(KO, SO^3) + 2\,(FeO, SO^3) + 6\,HgCy.$$

Sulfates.

Le *sulfate de protoxyde de mercure*, Hg^2O, SO^3, et le *sulfate de bioxyde*, HgO, SO^3, sont employés, le premier à la préparation du calomel, le second à celle du sublimé corrosif ; mais la médecine ne tire directement aucun parti de ces deux sulfates.

En traitant le sulfate mercurique à plusieurs reprises par l'eau bouillante, on forme

---

* Formule rationnelle du cyanoferrure de potassium, suivant la théorie de Gay-Lussac sur le ferrocyanogène.

un précipité jaune de sulfate tribasique de mercure, 3 HgO, SO^3, connu sous le nom de *turbith minéral*; la liqueur renferme en dissolution un sulfate avec excès d'acide. Le turbith minéral est employé en pommade contre les dartres, la teigne et les ulcères vénériens; il entre dans la *pommade antiherpétique de Cullerier*.

Azotates.

Les combinaisons du mercure avec l'acide azotique sont assez nombreuses; mais l'*azotate mercureux*, Hg^2O, AzO^5, et l'*azotate mercurique*, HgO, AzO^5, sont les seuls dont la combinaison soit bien déterminée.

Le premier azotate s'obtient en chauffant le mercure avec de l'acide azotique faible. C'est un sel qui cristallise facilement. Au contact de l'eau il se dédouble en azotate acide soluble, et en un précipité jaune clair (*turbith nitreux*) qui est un azotate basique dont la formule serait 2 Hg^2O, AzO^5 + HO, d'après M. Kane. Dissous dans de l'eau aiguisée d'acide nitrique et traité par l'ammoniaque, il donne le *mercure soluble d'Hahnemann*, produit de composition variable et entièrement abandonné.

L'azotate de bioxyde de mercure se prépare en dissolvant le mercure dans un excès d'acide azotique. C'est un sel presque incristallisable.

On emploie dans les hôpitaux de Paris une dissolution concentrée, renfermant 71 pour 100 d'azotate de mercure et un excès d'acide nitrique, que l'on obtient en dissolvant deux parties de mercure dans trois parties d'acide azotique à 1.42 de densité, étendu de une partie d'eau distillée, et évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit réduite aux trois quarts de son poids primitif.

Les azotates de mercure, et en particulier la solution acide des hôpitaux, sont des caustiques très-puissants.

La *pommade citrine* est employee contre les dartres. Lorsqu'elle est récente, elle renferme l'azotate de mercure transformé en grande partie en turbith nitreux; plus tard, elle perd sa couleur caractéristique et devient blanche; plus tard encore, le mercure est réduit à l'état métallique et donne à la pommade une teinte grise très-prononcée.

Chlorures.

Le chlore, en s'unissant au mercure, forme deux combinaisons bien distinctes: le protochlorure et le deutochlorure de mercure. Ces deux composés, qui correspondent aux protoxyde et bioxyde de mercure, furent connus vers le XIe siècle; ils étaient employés

par les médecins arabes de cette époque dans le traitement des maladies de la peau; aujourd'hui, ils occupent un rang très-important dans la thérapeutique et font partie d'un grand nombre de préparations.

Protochlorure de mercure, Hg^2 Cl.

Chlorure mercureux, Mercure doux, Muriate de mercure, Calomel, Calomélas, Précipité blanc, Panacée mercurielle, etc., etc.

Le protochlorure de mercure est blanc, solide, inodore, insipide. Il cristallise en prismes à base carrée, terminés par des pyramides à quatre faces (2e système) ; mais, en médecine, on l'emploie toujours sous forme de poudre d'une extrême ténuité. Sa volatilité est moins grande que celle du sublimé corrosif. Par le frottement dans l'obscurité, ses cristaux deviennent phosphorescents. Sa densité est de 7.15. Il noircit à la lumière et se transforme en mercure et en bichlorure. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Son insolubilité dans l'eau est telle qu'une dissolution de une partie d'acide chlorhydrique dans 250,000 parties d'eau donne encore un trouble dans un sel de protoxyde de mercure.

Il est décomposé à chaud par le soufre et converti en sulfure. Le chlore le transforme en bichlorure de mercure. L'iode forme avec lui du bichlorure et du bi-iodure de mercure. Le carbone n'exerce sur lui aucune action.

La plupart des métaux des sections précédentes le décomposent et mettent le mercure en liberté.

L'eau régale le dissout avec facilité, et produit du sublimé corrosif. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique, pris isolément, l'attaquent avec moins de rapidité, et il faut le concours de la chaleur ; avec le dernier acide il se fait, outre le bichlorure, de l'azotate de bioxyde de mercure.

L'acide sulfurique concentré, en agissant sur lui , donne naissance à du bisulfate de mercure, du sublimé corrosif et de l'acide sulfureux.

Quant à l'action de l'acide cyanhydrique, elle a été déterminée d'une manière très-précise par MM. Bussy et Buignet. D'après ces deux savants, l'acide anhydre n'attaque nullement le calomel; l'intervention de l'eau est indispensable pour que la décomposition ait lieu : il se forme alors du mercure et du sublimé corrosif, mais jamais de cyanure de mercure.

Le protochlorure de mercure est coloré en noir par les alcalis, avec formation de protoxyde de mercure et de chlorure alcalin. L'ammoniaque en dissolution donne avec lui un composé ayant pour formule $Hg^2Cl + Hg\ AzH^2$, d'après M. Kane, et offrant l'aspect d'une poudre grise. Si l'on emploie l'ammoniaque gazeuse, on obtient un produit dont la composition est représentée par $Hg^2Cl + AzH^3$.

D'après M. Wittstein, il est soluble dans le sulfate d'ammoniaque.

Avec le chlorure d'étain il produit le composé $Hg^2Cl + SnCl$. Avec l'iodure de potassium en dissolution, il y a formation d'iodure mercureux, lorsque les deux sels sont à équivalents égaux ; mais, si l'on emploie un excès d'iodure de potassium, il se fait du mercure métallique et de l'iodure double de potassium et de mercure. En présence du kermès ou du soufre doré d'antimoine, il se forme du sulfure de mercure et du chlorure d'antimoine.

Il est décomposé par les sulfates des métaux de la première section, par les carbonates alcalino-terreux et par le carbonate de magnésie.

Au contact des chlorures alcalins, et principalement du chlorhydrate d'ammoniaque, le calomel s'altère et se transforme en mercure et en sublimé corrosif. Cette décomposition a lieu également avec de l'eau simple privée d'air, et à une température peu élevée, mais elle est très-lente ; avec l'intervention de l'air, l'altération est plus sensible et il se produit de l'oxychlorure. Si maintenant on agit avec de l'eau contenant des chlorures alcalins, et en présence de l'air, la réaction, favorisée par cette double influence, s'opère avec beaucoup plus de facilité : l'oxygène de l'air est absorbé et il se forme de l'oxychlorure qui est très-soluble dans les chlorures précédents.

Le calomel étant un corps insoluble, on comprend difficilement qu'il puisse être absorbé d'une manière directe, lorsqu'il est employé comme médicament. Or, c'est grâce à cette transformation en oxychlorure que le calomel est rendu soluble et peut agir sur l'économie. L'oxychlorure se produit en petite quantité, parce que les liquides de l'organisme sont peu chargés de chlorure de sodium ; mais si, par une cause quelconque, la proportion de ce dernier sel vient à augmenter, la production de l'oxychlorure croît également, et les effets sont d'autant plus énergiques que l'absorption est plus complète et plus rapide.

Cette théorie, émise depuis longtemps par M. Mialhe, explique l'action plus vive et souvent funeste du calomel chez les individus qui, après l'ingestion de cette substance, ont l'imprudence de manger des aliments fortement salés. De plus, M. Mialhe a étendu sa théorie à toutes les préparations mercurielles employées en médecine, et au mercure métallique lui-même, et il a posé en principe que ces différents corps donnent naissance à du sublimé corrosif, ou plutôt à de l'oxychlorure de mercure, par le contact de l'air et des chlorures qu'ils rencontrent dans l'économie animale.

Pour terminer ce que nous avions à dire sur les propriétés du protochlorure de mercure, nous ajouterons que ce sel, d'après Boullay, est décomposé par le savon et les extraits végétaux en métal et en bichlorure.

État naturel.—Préparations.— Le protochlorure de mercure se rencontre quelquefois, mais en bien faible quantité, dans certaines mines de sulfure de mercure, et principalement à Mosche-Landsberg, dans le duché des Deux-Ponts. Il est d'un gris de perle, volatil et sublimable, ce qui permet de le distinguer du chlorure d'argent naturel, avec lequel il offre une certaine ressemblance.

Depuis les alchimistes jusqu'à Souheiran, la préparation du protochlorure de mercure a subi des modifications assez nombreuses. Avec la méthode ancienne et les procédés de Bégnin, Baumé, Planche, Berthollet, il fallait porphyriser le produit qu'on avait obtenu,

et encore n'arrivait-on pas à un état de ténuité assez grand pour l'usage de la médecine. La première idée d'une pulvérisation par intermède est due à Scheele qui précipitait le nitrate de mercure par le sel marin et obtenait ainsi le *précipité blanc*. Plus tard, Josias Jewel, opérant par sublimation, obtenait la division du chlorure en faisant rendre la vapeur de ce corps dans de l'eau bouillante. Ce procédé fut ensuite abandonné, lorsque Henry eut fait connaître un moyen de condensation plus facile à appliquer, et qui consistait dans l'emploi de la vapeur d'eau; le produit préparé de cette nouvelle manière a pris le nom de *calomel à la vapeur*. Aujourd'hui, pour l'obtention du calomel à la vapeur, on a recours exclusivement au procédé anglais, dont le secret a été découvert par Soubeiran. Ce procédé est facile à appliquer; on fait simplement usage d'air froid pour condenser la vapeur de protochlorure, et l'on a ainsi une poudre extrêmement fine et très-blanche.

Il est facile de voir, par ce rapide exposé, que l'expression de *calomel à la vapeur*, que l'on a conservée pour désigner le produit obtenu par la méthode de Soubeiran, n'est plus exacte, car elle rappelle un procédé qui n'est plus suivi de nos jours.

Le calomel à la vapeur est la forme du protochlorure de mercure la plus recherchée: le mercure doux ordinaire ou calomélas et le précipité blanc sont plus rarement employés; mais ces trois variétés possèdent une composition identique, et ne diffèrent que par leur état de cohésion. Nous allons indiquer leur préparation.

1° *Mercure doux ordinaire.* — On le prépare en mélangeant intimement, dans un mortier, quatre parties de sublimé corrosif, qu'on humecte légèrement, et trois parties de mercure métallique. Lorsque ce dernier est complétement éteint, on sèche la masse à l'étuve et on l'introduit dans des matras à fond plat, que l'on remplit à moitié; puis on soumet le produit à l'action d'une chaleur ménagée afin de le sublimer. On brise les matras et l'on enlève le protochlorure qui s'est condensé dans la partie froide des vases; on le porphyrise et on le lave à l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus par la potasse caustique ou par l'hydrogène sulfuré.

2° *Mercure doux à la vapeur.* — Le protochlorure obtenu par la méthode précédente, lorsqu'on l'a extrait des matras, est placé immédiatement dans des tubes en terre fermés par un bout. Chacun de ces tubes est disposé dans un fourneau long, et adapté par son extrémité ouverte à une fontaine en grès qui est percée, à cet effet, d'une ouverture circulaire située aux deux tiers de sa hauteur. On lute avec soin, afin d'éviter les pertes; on pose ensuite le couvercle sur la fontaine et on le fixe également avec du lut, en ménageant cependant une petite ouverture pour la sortie de l'air dilaté. L'extrémité du tube, qui débouche dans le récipient, doit simplement arriver à fleur de sa paroi intérieure; la fontaine doit également être placée le plus près possible du fourneau, afin d'empêcher la condensation du calomel dans le bout du tube. D'autre part, il faut éviter le rayonnement sur le récipient; on remplit cette dernière condition en interposant entre celui-ci et le fourneau deux diaphragmes métalliques. L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe graduellement : le calomel se volatilise, pénètre dans le récipient et, rencontrant l'air froid qui s'y trouve, se condense avant d'être en contact avec les parois de la fontaine. Ici, l'air agit mécaniquement; les molécules de ce gaz divisent la vapeur du chlorure et opèrent sa solidification dans un état de ténuité extrême.

ı peut également faire cette préparation sur une petite échelle, en faisant usage d'une cornue que l'on fait communiquer avec un ballon.

De même que pour le mercure doux ordinaire, il faut soumettre le calomel à la vapeur à des lavages réitérés, afin d'enlever jusqu'aux dernières traces de sublimé corrosif.

3° *Précipité blanc.* — « On introduit 100 grammes de mercure et 150 grammes d'acide nitrique à 1.26 (30° B.) dans un ballon; on laisse la réaction s'effectuer sans élever la température, mais en agitant de temps à autre. Après deux ou trois jours, des cristaux volumineux de nitrate de protoxyde de mercure se seront formés; on décante le liquide ıui les surnage, et on les place sur un entonnoir de verre pour les faire égoutter. On broie es cristaux dans un mortier de porcelaine, et l'on verse dessus de l'eau légèrement aiguisée d'acide nitrique; on agite avec une baguette de verre, on décante la liqueur et l'on reprend le nitrate restant par une nouvelle quantité d'eau acidulée. Après complète dissolution, on réunit toutes les liqueurs dans un vase allongé. On verse alors un léger excès d'acide chlorhydrique qui précipitera tout le mercure à l'état de protochlorure. On lave le dépôt par décantation à plusieurs reprises et l'on opère les derniers lavages au moyen de l'eau distillée bouillante. On jette ensuite le précipité sur une toile, et lorsqu'il est suffisamment égoutté, on le trochisque et on le fait sécher à l'étuve.

« La première liqueur séparée des cristaux de nitrate de protoxyde de mercure ontient un mélange d'acide nitrique et de nitrate de protoxyde et de deutoxyde de mercure; on l'utilise pour la préparation du précité rouge. »

Tel est le procédé recommandé par le Codex. On peut représenter la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'azotate mercureux par l'équation suivante :

$$Hg^2O,\ AzO^5 + HCl = Hg^2Cl + AzO^5,\ HO.$$

L'acide ajouté à l'eau qui doit dissoudre l'azotate de mercure a pour but d'empêcher la décomposition de ce sel par l'eau en azotate basique insoluble et en azotate acide.

Le précipité blanc garde toujours une quantité certaine d'eau interposée. C'est la forme du protochlorure qui se rapproche le plus du calomel à la vapeur, comme activité.

— *Altérations.* — *Falsifications.* — Dans les trois préparations du protochlorure de mercure indiquées précédemment, il peut arriver que, par suite de lavages insuffisants, le sel mercureux renferme un peu de sublimé corrosif. Ce dernier étant extrêmement toxique, il est important de s'assurer si le protochlorure en est complétement débarrassé. On peut arriver à cette constatation par plusieurs moyens.

— Un procédé rapide et facile à suivre consiste à mettre une certaine quantité de calomel à essayer sur une lame de cuivre, puis à ajouter de l'éther: s'il y a du sublimé, le frottement développera sur le métal une tache blanche due à la précipitation du mercure; en chauffant ensuite la lame de cuivre, la tache disparaîtra par suite de la volatilisation du mercure.

— On traite le protochlorure par de l'alcool chaud à 33°, et l'on ajoute un poids d'eau

égal à celui de l'alcool employé; si le liquide contient du sublimé corrosif, il précipitera en jaune par la potasse ou l'eau de chaux, en noir par l'hydrogène sulfuré et en rouge par l'iodure de potassium.

— D'après M. Chauvel, la résine de Jalap possède la propriété de bleuir fortement lorsqu'on la mélange avec du calomel altéré par une proportion même très-minime de sublimé corrosif.

Lorsqu'on veut évaluer la proportion de bichlorure contenue dans le calomel, on traite une quantité déterminée de ce dernier par l'éther: le sublimé entre seul en dissolution; après plusieurs traitements par le même liquide, le calomel est entièrement purifié, et la perte de poids qu'il a éprouvée dans cette opération indique précisément la quantité de bichlorure qu'il renfermait.

Quand le protochlorure de mercure contient du bichlorure, il faut l'en priver complétement par des lavages à l'eau, jusqu'à ce que cette dernière n'offre plus les caractères des sels mercuriques.

Quelquefois le *précipité blanc* renferme du nitrate basique de mercure provenant de la décomposition du nitrate mercureux par l'eau, lorsque celle-ci n'a pas été suffisamment acidulée; on constate le fait en soumettant le produit à l'action de la chaleur, dans un tube : la décomposition du nitrate donne des vapeurs rutilantes très-caractéristiques.

Les substances avec lesquelles on falsifie le protochlorure de mercure sont principalement : les carbonates de chaux et de plomb; les sulfates de chaux, de baryte; l'amidon, la gomme, etc. La chaleur volatilisant complétement le calomel, tous ces corps étrangers resteront pour résidu, et il sera facile de vérifier leur nature, à l'aide des réactifs.

— *Usages*. — Le chlorure mercureux est très-souvent employé en médecine, et c'est le mercure doux dit *à la vapeur* que l'on administre de préférence aux deux autres formes de protochlorure. On le donne comme purgatif à la dose de 15 centigrammes à 1 gramme; on lui associe fréquemment d'autres purgatifs, tels que la rhubarbe, le jalap, l'aloès; il est également très-usité comme vermifuge, mais à des doses plus faibles. On s'en sert encore dans le traitement des maladies vénériennes et scrofuleuses. Il entre dans la composition des *pastilles vermifuges*, des *pilules mineures d'Hoffmann*, du *chocolat purgatif*, des *biscuits vermifuges*, de la *poudre de Godernaux*. de plusieurs *pommades* contre les dartres et autres affections de la peau, etc., etc.

Il fait également partie, comme élément principal, d'une foule de médicaments magistraux.

Son action sur l'économie n'a lieu, suivant les expériences de M. Mialhe, rapportées plus haut, que par suite de la transformation plus ou moins complète de ce corps en sublimé corrosif, ou plus exactement en oxychlorure de mercure.

Incompatibles. — En se rappelant ce qui a été dit de l'action exercée sur le chlorure mercureux par les différents composés de la chimie, on voit facilement qu'il faut éviter de mélanger le calomel avec les alcalis, le kermès ou le soufre doré, les chlorures alcalins

l'iodure de potassium et les autres iodures solubles, l'acide cyanhydrique ou toute préparation pouvant produire cet acide (on ne devra donc jamais faire entrer le calomel dans un looch ou dans l'eau de laurier-cerise).

Bichlorure de mercure Hg Cl.

Chlorure mercurique, *Deutochlorure de mercure*, *Muriate oxygéné de mercure*, *Oxymuriate de mercure*, *Sublimé corrosif*, etc. — Le bichlorure de mercure est un corps solide, incolore, inodore, d'une saveur métallique et extrêmement âcre. Sa densité est de 6.5. Il entre en fusion à la température de 262° et bout à 295°, ce qui permet de le sublimer avec facilité. Sa vapeur est incolore et possède une densité de 9.42. Il cristallise par sublimation en octaèdres rectangulaires, mais sa dissolution alcoolique ou aqueuse le dépose sous forme de prismes droits rhomboïdaux ; dans les deux cas, les cristaux obtenus sont anhydres. Il est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante : 100 parties d'eau à 10° dissolvent 6.57 de ce sel, et à 100°, 53.96 parties. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, et plus soluble dans l'éther que dans ces deux liquides ; l'éther l'enlève même aux dissolutions aqueuses, mais jamais d'une manière complète.

Il est inaltérable à l'air. La lumière n'agit pas sur lui, lorsqu'il est à l'état sec, mais, lorsqu'il est en solution dans l'eau ou dans l'éther, elle le décompose et le réduit en calomel ; cette réduction est facilitée par la présence des matières organiques, de la gomme, des huiles essentielles, etc.

Il est décomposé par le soufre, à l'aide de la chaleur, et converti en cinabre. L'iode, au contact de sa dissolution aqueuse ou alcoolique, donne du bi-iodure de mercure et du chlorure d'iode.

Le mercure le ramène à l'état de protochlorure, ainsi que nous l'avons vu dans la préparation du calomel. La plupart des autres métaux lui enlèvent facilement son chlore, et avec le zinc, le fer, le cuivre, la décomposition a lieu à la température ordinaire.

Le sublimé corrosif se dissout dans l'acide azotique avec plus de facilité que dans l'eau, et le sel se dépose de la dissolution évaporée sans avoir subi d'altération. Il est encore plus soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant : la liqueur, par le refroidissement, abandonne une grande quantité de petits cristaux d'apparence nacrée.

L'acide sulfurique n'exerce sur lui aucune action.

L'acide cyanhydrique possède pour le bichlorure de mercure une affinité de solution tout à fait spéciale ; en effet la dissolution du sel s'opère d'une manière très-rapide, et *avec production de chaleur*, ce qui n'a pas lieu avec les dissolutions ordinaires. Ce fait exceptionnel, observé par MM. Bussy et Buignet, est d'autant plus remarquable qu'aucun phénomène chimique n'intervient dans l'action de l'acide sur le sublimé.

Chauffé avec les alcalis fixes, par voie sèche, le bichlorure donne du mercure qui se

volatilise. Si l'on agit en présence de l'eau et avec un excès de sublimé, on produit des combinaisons d'oxyde et de chlorure de mercure. Ces oxychlorures se forment également avec de nombreuses modifications de couleur et de composition, lorsqu'on emploie l'oxyde de mercure lui-même ou bien encore les carbonates et bicarbonates alcalins.

Quand on verse une solution de sublimé dans un excès d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc, d'une composition constante, qui a reçu le nom de *chloramidure de mercure :* il a pour formule : HgCl, $HgAzH^2$; on le nomme également *chlorure de dimercurammonium*, et on le représente par AzH^2Hg^2, Cl, formule équivalente à la première, et qui indique un chlorure d'ammonium dont 2 d'hydrogène sont remplacés par 2 de mercure. C'est le *précipité blanc des anciens*, le *précipité blanc ammoniacal* de Guibourt, l'*oxychlorure de mercure ammoniacal*, le *sel Allembroth insoluble*.

Si l'on verse, au contraire, l'ammoniaque dans la dissolution de sublimé, en maintenant ce dernier sel en grand excès, on forme un autre précipité blanc qui a pour formule 3 (HgCl), $HgAzH^2$, et dont la découverte est due à M. Millon.

Il faut bien se garder de confondre ces deux composés, dont l'activité est très-redoutable, avec le protochlorure de mercure précipité, que l'on désigne également sous le nom de précipité blanc. La potasse permet de distinguer facilement les précipités blancs ammoniacaux du précipité blanc ordinaire : celui-ci, en effet, par le contact de l'oxyde alcalin, devient noir et ne dégage pas d'odeur ammoniacale ; tandis que les deux autres produits, traités par le même réactif, prennent une couleur jaune et donnent de l'ammoniaque.

Le bichlorure de mercure s'unit à un grand nombre de chlorures métalliques et forme des chlorures doubles ou chlorhydrargyrates, dans lesquels le sublimé corrosif peut être considéré comme remplissant le rôle d'acide. Les principaux composés de ce genre ont pour bases les chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de manganèse, de fer, etc. Parmi eux, le plus important pour l'usage de la médecine est le chlorure double de mercure et d'ammonium ou *sel Allembroth soluble*.

Ce sel a pour formule AzH^4Cl, HgCl, HO ; il est très-soluble, et cristallise en prismes rhomboïdaux qui s'effleurissent à l'air. Dans la pratique, au lieu de faire usage de cette combinaison bien définie, on a recours généralement au mélange par parties égales de sublimé et de sel ammoniac porphyrisés ; ce rapport très-simple des deux substances permet de formuler très-facilement et dispense des calculs, lorsqu'il s'agit de prescrire le sublimé corrosif en solution.

Le protochlorure d'étain, qui est un corps réducteur très-énergique, ramène le sublimé à l'état de calomel.

Le bichlorure de mercure peut se combiner également avec les chlorhydrates d'alcalis organiques ; il produit alors des composés analogues aux chlorures doubles métalliques. Il forme encore des combinaisons avec un certain nombre d'autres corps, tels que les iodhydrates d'alcaloïdes, le chromate et le bichromate de potasse, l'acétate de cuivre, l'urée, etc.

Il est réduit par l'acide formique et les formiates.

Les matières organiques, suivant leur nature, exercent sur le sublimé des actions très-différentes. Un grand nombre d'entre elles, parmi lesquelles il faut citer les extraits, les sirops composés, et principalement le sirop de Cuisinier, le réduisent à l'état de protochlorure de mercure, et même, avec le temps, à celui de mercure métallique; d'autres, au contraire, telles que le sirop de sucre pur, la gomme, le mucilage, etc., ne produisent aucune décomposition. Enfin, certaines substances organisées, lorsqu'elles sont en contact avec lui, donnent naissance à des combinaisons insolubles et deviennent imputrescibles; tel est le cas de la chair, des intestins, de la peau, etc. L'albumine coagulée donne les mêmes résultats.

Si l'on agit sur de l'albumine en dissolution, il se précipite une combinaison de bichlorure de mercure et d'albumine; cette combinaison, presque insoluble dans l'eau, se dissout, au contraire, facilement dans un excès d'albumine et dans les chlorures alcalins, principalement dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Orfila a proposé d'utiliser cette propriété de l'albumine dans les cas d'empoisonnement par le sublimé corrosif.

En pareille circonstance, l'eau albumineuse, que l'on administre au malade, transforme le sel toxique en une substance insoluble et, par conséquent, presque inerte; mais, comme le composé formé se redissout dans un excès d'albumine, on doit provoquer des vomissements afin de l'expulser.

Lorsque le sublimé pénètre dans l'intestin, il commence par former des combinaisons insolubles avec les substances solides ou liquides qui sont sur son passage; ces combinaisons se redissolvent ensuite, peu à peu, dans l'albumine ou les chlorures, et, à partir de cette nouvelle transformation, elles ne sont plus susceptibles d'être coagulées de nouveau. S'appuyant sur ce fait, observé déjà depuis longtemps, M. Mialhe, dans le but d'éviter cette combinaison préalable avec les tissus, a proposé d'associer le bichlorure de mercure avec l'albumine et les chlorures alcalins, avant de l'administrer à l'intérieur; il a indiqué, à cet effet, un certain nombre de formules rationnelles. Le même effet est produit partiellement par le lait, la farine, les émulsions d'amandes, etc., en raison de la caséine, du gluten, etc., que ces diverses substances renferment.

En résumé, on voit qu'il n'est pas indifférent de mêler le sublimé à telle ou telle matière; aussi, Soubeiran et M. Lecanu ont-ils divisé les médicaments dont ils forment la base en deux groupes bien distincts : 1° les préparations dans lesquelles le sublimé corrosif reste intact; 2° les préparations dans lesquelles il éprouve une décomposition plus ou moins complète.

Préparation. — Le bichlorure de mercure n'existe pas tout formé dans la nature. On peut l'obtenir par différents procédés, mais le plus suivi consiste à opérer la double décomposition du sulfate de bioxyde de mercure et du chlorure de sodium. Voici ce procédé, tel qu'il est décrit par le Codex :

℞ Sulfate de deutoxyde de mercure	500
Chlorure de sodium décrépité	500
Bioxyde de manganèse	50

« On pulvérise séparément chacune de ces matières; après les avoir mélangées exactement, on en remplit à moitié des matras à fond plat. Ces matras sont ensuite placés sur un bain de sable et recouverts jusqu'au col.

« Le chauffage ne doit commencer qu'après quelques heures; tant que de la vapeur d'eau se dégage, on laisse les matras ouverts. Quand l'humidité est tout à fait dissipée, on enlève assez de sable pour découvrir la moitié supérieure de chaque matras. Il faut avoir soin à ce moment de poser sur leur orifice une petite capsule, puis on augmente le feu.

« L'alimentation du foyer réclame les plus grands soins; et lorsque, pour consolider le pain, on élève la température vers la fin de l'opération, on ne doit jamais la soutenir trop longtemps de suite; il faut alternativement l'abaisser et l'augmenter, afin d'éviter que le deutochlorure ne se dissipe à l'extérieur. Si cet accident a lieu, malgré les précautions que l'on a pu prendre, on dégarnit immédiatement le matras du sable qui le recouvre. C'est là le moment qui exige le plus d'attention et qui offre le plus de danger pour l'opérateur. Pour terminer, on recouvre les matras de sable chaud, et on les laisse refroidir lentement afin d'éviter les ruptures. Lorsque les matras sont froids, on les brise avec précaution et on détache les pains de sublimé corrosif. »

La réaction peut s'expliquer au moyen de l'équation :

$$HgO, SO^3 + NaCl = NaO, SO^3 + HgCl.$$

Le sulfate mercurique que l'on emploie dans cette préparation contient presque toujours du sulfate de protoxyde. Ce dernier sel, en présence du chlorure de sodium, donnerait naturellement du protochlorure de mercure; mais l'addition du bioxyde de manganèse a pour but de parer à cet inconvénient En effet, le sulfate de bioxyde de mercure retient un léger excès d'acide sulfurique qu'il est difficile de chasser entièrement, surtout lorsqu'on agit sur de grandes masses; cet acide décompose le bioxyde de manganèse et en dégage de l'oxygène (*) qui peroxyde le sulfate mercureux ; ou, ce qui revient au même, l'oxygène ainsi produit se porte sur le sodium du chlorure, et met en liberté une quantité équivalente de chlore, lequel fait passer au maximum le calomel provenant de la décomposition mutuelle du sulfate mercureux et du chlorure de sodium.

L'emploi du bioxyde de manganèse a été blâmé par MM. Guibourt et Lecanu, comme ne remplissant nullement le but signalé plus haut. D'ailleurs, cette addition devient inutile, suivant Soubeiran, lorsqu'on fait usage de sulfate mercurique parfaitement exempt de sulfate de protoxyde. Pour s'assurer de l'absence de ce dernier sel, on met un peu de sulfate mercurique à essayer dans une dissolution bouillante de chlorure de sodium : s'il ne se forme point de précipité, c'est que tout le sulfate est au maximum d'oxydation ; dans le cas contraire, le précipité indique un mélange des deux sulfates. Il faut alors ajouter à ce mélange une certaine quantité d'acide sulfurique et le soumettre à l'action de la chaleur; on arrive ainsi à une oxydation complète.

(*) C'est un des procédés de préparation du gaz oxygène.

Altérations. — Falsifications. — Le bichlorure de mercure contient quelquefois du calomel et du sel ammoniac. En traitant par l'éther, ces deux composés restent pour résidu, et le sublimé entre en solution. Mettant ensuite le résidu en contact avec l'eau, le sel ammoniac seul se dissout ; le produit demeuré insoluble donne avec l'eau de chaux une coloration noire qui permet de reconnaître le calomel ; quant à la dissolution aqueuse, elle précipite en blanc caillebotté par l'azotate d'argent et en jaune par le chlorure de platine, ce qui indique bien la présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

Il peut arriver que le bichlorure de mercure renferme du chlorure de fer provenant des vases dans lesquels il a été préparé. En pareille circonstance, la coloration est déjà un indice suffisant pour diriger les recherches, et le précipité noir qu'on obtient avec le tanin, donne ensuite la preuve irrécusable de la présence du fer.

On a mélangé le sublimé avec l'acide arsénieux, la gomme, le sulfate de baryte, le sulfate de potasse. On reconnaît facilement la première falsification en projetant un peu du mélange sur des charbons ardents : il se développe immédiatement une odeur alliacée caractéristique. Les autres falsifications sont facilement constatées au moyen de l'alcool ou de l'éther : ces deux liquides ne dissolvent que le bichlorure, et l'on peut ensuite, à l'aide des réactifs, reconnaître la nature des résidus.

Usages. — Le bichlorure de mercure est un des poisons les plus énergiques que l'on connaisse. Il doit son nom de sublimé corrosif à l'action irritante qu'il exerce à un très-haut degré sur l'économie animale. Malgré ces propriétés si redoutables, il est fréquemment employé en médecine, dans le traitement des maladies syphilitiques ; mais son administration exige une grande circonspection.

Nous avons dit que Soubeiran et M. Le Canu ont divisé les médicaments dont il fait partie en deux séries. Dans la première figurent les préparations qui contiennent le sublimé sans altération ; nous citerons la *liqueur de Van-Swieten*, le collyre, le gargarisme, l'injection, la lotion de sublimé ; cette dernière dissolution, colorée à l'aide des pétales de coquelicot, forme l'*eau rouge d'Alibert ;* la *pommade de Cirillo*, les trochisques escharotiques, les trochisques de minium, le *collodion caustique*, etc. La seconde série comprend les préparations dans lesquelles le sublimé corrosif éprouve plus ou moins de changements ; tels sont les pilules de sublimé corrosif au gluten, les *pilules majeures d'Hoffmann*, les *pilules de Dupuytren*, les gâteaux et les biscuits mercuriels, etc. En dehors de ces deux groupes de médicaments, viennent ensuite les préparations de M. Mialhe.

Le bichlorure de mercure est également très-usité pour les préparations anatomiques, la conservation des insectes et d'autres animaux ; il sert encore à préserver les bois de la piqûre des vers.

Caractères des sels de mercure.

Les sels de mercure se divisent en deux classes : les sels de protoxyde et les sels de bioxyde de mercure.

Nous allons donner d'abord les caractères généraux et communs ; nous ferons connaître ensuite les caractères distinctifs de chaque classe.

Caractères communs. — Les sels de mercure peuvent être neutres, acides ou basiques. Les sels neutres rougissent la teinture de tournesol.

Tous les sels de mercure se volatilisent ou se décomposent à l'aide de la chaleur. Lorsqu'on les chauffe au rouge avec un alcali ou un carbonate alcalin, ils donnent du mercure métallique.

Si l'on plonge dans une dissolution d'un sel de mercure une lame de fer, de zinc, d'étain, de plomb ou de cuivre, le mercure est précipité sur la lame à l'état métallique. Avec le cuivre, la réaction s'opère mieux qu'avec les autres métaux ; il se produit rapidement sur une lame de ce métal une tache blanche de mercure qui disparaît sous l'influence de la chaleur. Nous verrons plus loin que l'emploi de la pile de Smithson permet de donner à cette précipitation par les métaux une sensibilité extrême, lorsque nous nous occuperons de la toxicologie du mercure.

Les sels de mercure sont réduits également à l'état métallique par l'acide sulfureux et le protochlorure d'étain.

Caractères des sels mercureux. — Les sels de mercure au minimum sont réduits et noircis par la lumière.

Ils présentent les réactions suivantes :

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité noir de protoxyde de mercure.

Carbonates alcalins. — Précipité jaune sale, passant rapidement au noir.

Hydrogène sulfuré et *sulfhydrate d'ammoniaque.* — Précipité noir de protosulfure de mercure, insoluble dans les sulfures alcalins ; mais le précipité est dissous par la potasse, et il se sépare du mercure métallique.

Acide chlorhydrique et *chlorures solubles.* — Précipité blanc de protochlorure de mercure, noircissant par la potasse ou l'ammoniaque, en passant à l'état de protoxyde de mercure ; insoluble à froid dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, mais soluble dans l'un et l'autre de ces deux acides à la température de leur ébullition : avec le premier, on obtient du bichlorure et du mercure métallique ; avec le second, il se forme du bichlorure et du nitrate mercurique. Le précipité se dissout également, même à froid, dans l'eau régale et dans l'eau chlorée.

Iodure de potassium. — Précipité jaune verdâtre de proto-iodure de mercure.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc.

Ferricyanure de potassium. — Précipité rouge brun.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de protoxyde de mercure.

Chromate de potasse. — Précipité rouge brique de chromate mercureux.

En faisant bouillir avec l'acide nitrique les sels de protoxyde de mercure, on les transforme en sels de mercure au maximum.

Caractères des sels mercuriques. — Les sels de mercure au maximum sont plus solubles et moins altérables que les sels mercureux.

Ils se reconnaissent aux réactions suivantes :

Potasse. — Précipité jaune de bioxyde de mercure, lorsque la potasse est en excès. Avec une quantité insuffisante de réactif, il se produit un précipité brun-rouge formé par un sous-sel mercurique.

Ammoniaque. — Avec le bichlorure de mercure il se produit soit le précipité blanc de M. Millon 3 (HgCl), $HgAzH^2$, soit le précipité blanc nommé chlorure de dimercurammonium, et ayant pour formule $AzH^2 Hg^2$, Cl, suivant que l'on verse l'ammoniaque dans le bichlorure, ou ce dernier dans l'alcali. Avec les autres sels mercuriques, il se forme également un précipité blanc qui se compose d'un sel de mercurammonium, c'est-à-dire du sel d'un ammonium dont l'hydrogène est remplacé en partie par du mercure.

Carbonate de potasse ou *carbonate de soude.* — Précipité rouge, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Avec ce sel on obtient la même réaction qu'avec l'ammoniaque caustique.

Hydrogène sulfuré. — Avec une faible quantité de ce réactif on a un précipité blanc formé par la combinaison du bisulfure de mercure avec le sel mercurique à essayer; mais une plus grande quantité d'acide sulfhydrique détermine la formation d'un précipité noir entièrement constitué par du bisulfure de mercure. Ce précipité est insoluble dans les sulfures alcalins, mais soluble à chaud dans la potasse.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Même réaction qu'avec le sulfure d'hydrogène.

Acide chlorhydrique et *chlorures solubles.* — Pas de précipité.

Iodure de potassium. — Au commencement de la réaction, il se produit un précipité rouge de bi-iodure de mercure qui se redissout par l'agitation ; il se forme dans cette circonstance une combinaison soluble d'iodure de mercure et de chlorure de mercure (en supposant que le sel mercurique soit le sublimé corrosif). En versant de nouveau de l'iodure alcalin, il arrive un moment où le précipité persiste, mais sa couleur est d'un rouge pâle ; c'est encore une combinaison d'iodure et de chlorure de mercure, mais une combinaison plus riche en iodure que la précédente. Enfin, par une nouvelle addition d'iodure de potassium on obtient un précipité rouge vif d'iodure mercurique. Il faut s'arrêter lorsque ce précipité cesse de se former, car un excès de réactif dissoudrait l'iodure de mercure pour former un iodure double de potassium et de mercure soluble.

Si l'on verse, au contraire, le bichlorure de mercure dans l'iodure alcalin, le précipité rouge de bi-iodure de mercure qui se forme aussitôt, se redissout par l'agitation, parce qu'il se produit l'iodure double précédent, l'iodhydrargyrate d'iodure de potassium. A mesure que l'on ajoute le sublimé, ce sel double se forme, et le précipité disparaît;

mais, lorsque tout l'iodure de potassium est ainsi combiné à l'iodure mercurique, l'addition d'une nouvelle quantité de sublimé détruit cette même combinaison : le bi-iodure de mercure est mis de nouveau en liberté et le précipité formé persiste. Ajoutant encore du sublimé, on précipite ainsi tout l'iodure mercurique ; un léger excès de bichlorure produirait le composé rouge pâle dont j'ai parlé précédemment, et enfin un grand excès de sel de mercure rendrait de nouveau les liqueurs limpides.

En résumé, on voit que, dans les deux cas, le précipité rouge de bi-iodure de mercure est très-soluble dans un excès d'iodure de potassium, ainsi que dans un excès du sel de mercure.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc.

Ferricyanure de potassium. — Précipité jaune ; cependant avec le sublimé, le précipité ne se produit pas.

Chromate de potasse. — Il se forme un très-beau précipité rouge de chromate mercurique.

L'hyposulfite de soude, employé en excès, ramène au minimum les sels de bioxyde de mercure ; la solution ne présente plus alors les réactions du mercure ; elle ne donne de précipité qu'avec l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins.

Lorsqu'une dissolution contient à la fois des sels de mercure au minimum et des sels de mercure au maximum, on peut constater leur présence en opérant comme il suit : on ajoute une assez grande quantité d'eau à la dissolution, puis on traite par un excès d'acide chlorhydrique ; tout le mercure des sels mercureux est alors précipité à l'état de protochlorure insoluble que la filtration permet de séparer. Versant ensuite dans la liqueur filtrée de la potasse ou de la chaux en excès, d'une part, et de l'iodure de potassium, d'autre part, on obtient deux précipités, l'un jaune, l'autre rouge, qui caractérisent bien nettement les sels mercuriques.

Dosage du mercure.

Le mercure peut être dosé soit à l'état métallique, soit sous forme de protochlorure, de bioxyde ou de bisulfure.

Le dosage à l'état métallique peut se faire par voie humide, à l'aide de corps réducteurs, tels que l'acide phosphoreux, le protochlorure d'étain ; ce dernier composé est plus généralement employé. On a recours à une dissolution du sel d'étain dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, l'eau seule, au delà d'une certaine quantité, produisant un précipité blanc d'oxychlorure insoluble, $SnCl + SnO$. On mélange la liqueur contenant le mercure au maximum ou au minimum, avec la solution acide de protochlorure d'étain, et l'on porte à l'ébullition pendant quelques instants. Le mercure se dépose, après refroidissement ; il ne reste plus qu'à le laver et le dessécher. On en perd toujours une petite quantité.

Si la liqueur à essayer contenait de l'acide azotique, il faudrait d'abord le chasser entièrement.

Pour doser le mercure par voie sèche, on chauffe la combinaison mercurielle avec un excès d'alcali. On fait généralement usage de chaux sodée ; l'opération s'exécute dans un tube à analyse organique. Ce mode de dosage est employé pour l'essai des minerais de mercure.

— Le dosage du mercure à l'état de protochlorure permet d'arriver à de bons résultats. Pour opérer suivant cette méthode, on s'appuie sur ce fait que l'acide phosphoreux, qui réduit le mercure à l'état métallique, lorsqu'on agit à la température de l'ébullition et dans une liqueur renfermant de l'acide chlorhydrique libre, ramène simplement le sel de mercure à l'état de chlorure mercureux, lorsque la température ne s'élève pas au delà de 50°.

On ajoute donc à la liqueur mercurielle de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux ; puis on laisse le mélange à lui-même pendant douze heures à la température ordinaire. Au bout de ce temps, tout le mercure est précipité à l'état de protochlorure.

— Lorsqu'il s'agit d'analyser les combinaisons du mercure avec les composés oxygénés de l'azote, on peut doser le métal à l'état d'oxyde. Pour cela, on soumet le sel à analyser à l'action d'un courant d'air sec et d'une chaleur modérée; il se produit ainsi de l'oxyde de mercure très-pur. Cette décomposition se fait dans un tube à boule, dont une des extrémités communique avec un gazomètre donnant de l'air sec, et dont l'autre, qui est effilée, plonge dans l'eau.

— *Dosage du mercure à l'état de sulfure.* — Plusieurs cas peuvent se présenter.

Lorsque la liqueur mercurielle ne renferme point d'acide nitrique, on lui ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on sature complétement par l'hydrogène sulfuré.

Si la liqueur contient de l'acide nitrique , on neutralise ce dernier avec de la potasse, en laissant cependant une légère réaction acide, puis on verse une dissolution de cyanure de potassium en excès; enfin on précipite le mercure par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque.

La liqueur mercurielle peut renfermer des sels qui donnent du soufre par l'acide sulfhydrique, par exemple les sels de peroxide de fer; il en résulte nécessairement que le sulfure de mercure est mélangé avec du soufre. On doit alors traiter le précipité encore humide, ainsi que le filtre sur lequel il se trouve, par de l'acide chlorhydrique qu'on additionne peu à peu d'acide azotique, jusqu'à ce que le soufre ait pris une teinte jaune bien franche. Cette réaction s'effectue dans un petit ballon, à l'aide de la chaleur. Quant au sulfure de mercure, il a été dissous entièrement par le mélange des deux acides. On étend alors cette solution avec de l'eau, on filtre et on précipite de nouveau par l'hydrogène sulfuré, après avoir ajouté de la potasse et du cyanure de potassium, ainsi qu'il a été dit pour le traitement des solutions contenant de l'acide azotique.

Dans les trois cas précédents, pour opérer la précipitation par l'hydrogène sulfuré, on verse la liqueur à précipiter dans un flacon pouvant boucher à l'émeri, et l'on fait

arriver un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à saturation complète. Lorsque ce terme est atteint, on bouche le flacon et on laisse au précipité le temps nécessaire pour se rassembler. On recueille ensuite ce précipité sur un filtre pesé à l'avance; on le lave à l'eau froide et on le dessèche à 100°. En pesant de nouveau le filtre chargé de la substance, il est facile de calculer le poids exact de cette dernière.

Toxicologie du mercure.

Dans la plupart des cas d'empoisonnement par les préparations mercurielles, il est difficile de reconnaître le genre de combinaison formé par le mercure; d'autre part, il peut arriver que le produit retrouvé diffère de celui qui a été ingéré, par suite des transformations qui ont eu lieu dans l'économie : on comprend, dès lors, qu'on ne saurait s'entourer d'un trop grand nombre de preuves avant de prononcer d'une manière définitive sur la composition du sel mercuriel auquel il faut rapporter l'empoisonnement. Généralement, on se contente de constater la présence du mercure, en amenant ce dernier à l'état métallique, et c'est un résultat auquel il est toujours possible d'arriver. Voici d'ailleurs les principaux procédés mis en usage.

On décolore les liquides suspects, tels que vin, café, etc., à l'aide du noir animal, après les avoir acidulés avec l'acide acétique, puis on évapore à siccité et l'on traite le résidu par l'éther; ce liquide, on l'a vu plus haut, dissout facilement le sublimé corrosif. Si le mercure est à l'état de bichlorure, et en quantité suffisante, il sera possible de l'obtenir cristallisé en abandonnant la liqueur éthérée à l'évaporation spontanée dans un verre de montre; on dissout alors les cristaux dans l'eau et l'on essaie par la potasse, par l'iodure de potassium, par une lame de cuivre, etc. Dans le cas où l'on n'obtiendrait pas de cristaux, on ferait néanmoins sur le résidu les mêmes essais que précédemment.

Lorsque la proportion de sel de mercure est très-faible, les réactifs ordinaires ne sont plus assez sensibles; il faut avoir recours à la pile de Smithson. Cette pile se compose d'une lame d'or mince roulée en hélice autour d'une lame d'étain. On plonge la pile dans la liqueur à essayer, et on la laisse pendant vingt-quatre, trente-six heures, et quelquefois davantage. Si la lame d'or a blanchi, il est probable que la liqueur renfermait du mercure; mais ce seul caractère ne permet pas d'affirmer d'une manière absolue, car on a remarqué que, dans une liqueur acide et ne renfermant aucune trace de mercure, l'or blanchit en présence de l'étain. De plus, ce dernier métal, sous l'influence de la chaleur, pénètre la lame d'or et cesse d'être visible; de sorte que, au premier abord, on pourrait facilement croire à la présence du mercure, ce corps produisant aussi sur l'or une tache blanche qui disparaît par l'action du calorique.

Afin de savoir exactement par quel métal la tache a été produite, on retire la pile de Smithson du liquide et on l'introduit, après l'avoir séchée, dans un tube effilé à l'une de ses extrémités et fermé à l'autre. L'extrémité effilée plongeant dans un autre tube qui

contient de l'eau, on chauffe la portion du tube où est située la pile de Smithson : la tache provient-elle du mercure, celui-ci se volatilise et se condense dans la partie effilée du tube; en détachant, par un trait de lime, cette partie du tube et la plaçant dans un vase où se dégagent des vapeurs d'iode, il se produit aussitôt du bi-iodure de mercure qui ne laisse plus le moindre doute sur la nature du métal. La tache, au contraire, est-elle due à l'étain, ce dernier disparaît dans la masse de l'or, sans qu'il y ait trace de volatilisation.

Si, dans le traitement qui précède, on arrivait à un résultat négatif, il faudrait reprendre par l'eau le résidu non dissous par l'éther, traiter la liqueur aqueuse par un courant de chlore et essayer par la pile de Smithson.

Lorsqu'on agit sur les produits du vomissement ou sur les viscères eux-mêmes, on peut les traiter par l'eau chargée de chlorure de sodium et continuer comme précédemment; mais il est préférable de les désorganiser d'abord, en les chauffant à 80° environ avec un excès d'acide chlorhydrique fumant, après quoi on les soumet à l'action d'un courant de chlore en excès et l'on essaye la liqueur à l'aide des réactifs déjà indiqués.

Dans le procédé de Danger et Flandin, on chauffe à 100° les matières suspectes avec la moitié de leur poids d'acide sulfurique, pendant deux heures environ. On traite ensuite la liqueur refroidie par du chlorure de chaux solide, en versant de l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide devienne incoloro. On évapore et on dessèche alors le produit, et l'on y ajoute de l'alcool absolu pour dissoudre tout le sublimé corrosif; on mélange ensuite avec de l'eau, on jette sur un filtre, on lave le résidu avec de l'eau distillée et l'on concentre les liqueurs. Ces dernières sont enfin versées dans un entonnoir à douille effilée et recourbée à angle droit; dans l'entonnoir plonge une feuille ou un fil d'or formant le pôle négatif d'une pile de Bunsen, et dans la douille on introduit un fil de même métal représentant le pôle positif. Les deux fils doivent être très-rapprochés l'un de l'autre. Au moyen de ce système, le liquide s'écoule goutte à goutte après avoir déposé le mercure sur le fil négatif. On chauffe alors celui-ci dans un tube spécial, comme si l'on agissait avec la pile de Smithson, et l'on soumet ensuite à l'action de la vapeur d'iode.

Pour constater la présence du mercure dans le lait des femmes syphilitiques, M. Personne a donné un très-bon procédé, que l'on pourrait employer pour les recherches ordinaires du mercure dans les matières organiques. Ce procédé consiste à soumettre le lait à un courant de chlore jusqu'à ce que le caseum devienne friable; il faut deux ou trois jours pour arriver à ce résultat. On filtre ensuite le liquide, on le traite par l'acide sulfureux pour chasser l'excès de chlore, et l'on précipite le mercure à l'état de sulfure au moyen du gaz sulfhydrique.

Après avoir lavé et desséché ce précipité, on l'introduit dans un tube de verre peu fusible que l'on achève de remplir avec de la chaux vive, puis on étire l'extrémité ouverte du tube, on la recourbe en U et on la fait plonger dans l'eau froide; il faut avoir soin de mettre un peu d'amiante entre la chaux et la partie effilée du tube. On chauffe alors le tube, en portant d'abord au rouge la partie où est située la chaux; on élève ensuite la température de la partie qui renferme le précipité, et le mercure qui prend naissance vient

se condenser dans le tube effilé. Si l'on ne distinguait pas nettement les globules de métal, on pourrait toujours, pour plus de certitude, exposer le tube en U à la vapeur d'iode et observer la formation du bi-iodure de mercure.

Action physiologique et usages thérapeutiques des mercuriaux.

Le mercure, administré à l'intérieur, exerce à la longue sur l'économie une action des plus funestes. Chez les ouvriers qui sont exposés à l'émanation de ses vapeurs il détermine des accidents très-graves : le système nerveux est d'abord attaqué; viennent ensuite des tremblements incurables, la diminution de l'intelligence, quelquefois même la folie, et enfin la paralysie.

Les préparations mercurielles, lorsqu'on en fait un usage prolongé, produisent le plus souvent une salivation abondante, amènent le gonflement des gencives et finissent par les ulcérer. Si l'on ne mettait aucune interruption dans le traitement, la voûte du palais et le pharynx seraient eux-mêmes attaqués.

D'après les expériences de M. Bouchardat, les composés solubles du mercure exercent sur les animaux inférieurs, et en particulier sur les animaux qui vivent dans l'eau, une action toxique vraiment extraordinaire. Il suffit, en effet, de un milligramme de bi-iodure de mercure par litre d'eau pour faire périr en quelques heures les poissons que l'on plonge dans une telle dissolution. Pour les animaux plus élevés, il est nécessaire d'employer des doses plus fortes pour arriver au même résultat.

Les maladies dans lesquelles le mercure est principalement employé sont, en première ligne, la syphilis, dont il est le spécifique, puis les scrofules, les affections de la peau, les maladies des os.

Si l'on voulait ranger les sels de mercure par ordre d'activité, il faudrait mettre en tête de la liste le bi-iodure dissous dans l'iodure de potassium, puis le bichlorure et le cyanure; les autres composés ne viennent qu'après.

En général, les préparations mercurielles sont absorbées avec facilité; mais celles qui contiennent le mercure au maximum d'oxydation le sont plus facilement que celles qui le renferment à l'état de protoxyde.

DU COLCHIQUE

Le genre *colchicum*, de la famille des MÉLANTHACÉES ou COLCHICACÉES, ne renferme qu'un très-petit nombre d'espèces. L'une d'elles, le *colchicum variegatum*, est cultivée quelquefois comme plante d'ornement; son tubercule, connu sous le nom d'*hermodacte*, a été longtemps célèbre dans la matière médicale et passait auprès des médecins grecs pour être très-efficace dans le traitement des affections articulaires. Aujourd'hui, les hermodactes sont tombés dans un oubli complet, et la véritable cause de ce discrédit doit être attribuée à l'état de vétusté dans lequel on les trouve généralement dans le commerce, la dessiccation les ayant dépouillés de leurs propriétés actives. A l'état frais leur action est incontestable, suivant M. J.-E. Planchon.

L'autre espèce, le COLCHIQUE D'AUTOMNE ou colchique commun (*colchicum autumnale*), est seule usitée en médecine; elle est connue sous les noms vulgaires de *safran bâtard* et de *tue-chien*. C'est une plante très-répandue et qui, malgré les efforts tentés pour la détruire, envahit chaque année les pâturages d'une grande partie de l'Europe.

Le bulbe de colchique tient à la fois du bulbe par ses tuniques externes et du tubercule par son contenu solide. Il est irrégulièrement ovoïde, et présente sur le côté une dépression sous forme de gouttière longitudinale assez profonde; cette dépression est due à la présence de la tige. Chaque année, vers le mois d'août, il naît un nouveau bulbe à la partie latérale et inférieure du précédent, lequel s'épuise et fournit au jeune bulbe les matériaux nécessaires à son développement; il résulte de cette disposition que la plante tend à s'enfoncer de plus en plus dans la terre.

Les fleurs sont grandes, rosées, purpurines, et paraissent à la fin de septembre, longtemps avant les feuilles. Elles partent directement du bulbe, au nombre de cinq ou six,

et sans être munies d'un pédoncule; elles se composent d'un tube très-allongé, dont les dimensions varient avec la profondeur à laquelle le bulbe est parvenu, et se terminent par un limbe campanulé à six divisions profondes. Les étamines, au nombre de six, sont libres, insérées au tube et opposées aux sépales (le verticille extérieur étant considéré comme un calice); elles portent des anthères biloculaires extrorses, et sont saillantes hors du tube, ainsi que les styles. L'ovaire, situé au fond du tube, est formé par trois carpelles soudés par leur partie inférieure et surmontés chacun d'un style grêle, distinct et terminé par un stigmate en massue.

Les feuilles n'apparaissent qu'au printemps suivant; elles sont luisantes, lancéolées et engaînantes; au milieu d'elles se montrent les fruits. Ceux-ci sont formés d'une capsule à trois loges, glabre, ovoïde, allongée et marquée de trois sillons profonds; la déhiscence se fait par le côté interne. Les semences sont en grand nombre, globuleuses, à surface rugueuse, d'un brun foncé, d'une saveur amère et âcre; l'endosperme est corné et présente une élasticité qui rend très-difficile la pulvérisation de la graine; cet endosperme contient un embryon cylindrique placé vers le point opposé au hile.

Le colchique d'automne est très-vénéneux; les herbivores refusent de le manger lorsqu'ils le rencontrent dans les prairies. La grande quantité de cette plante, qui croissait dans la Colchide et que l'on y trouve encore aujourd'hui, a fait supposer à quelques auteurs que le nom de la plante tire son origine du nom de cette contrée, et l'on a même prétendu que la colchicine était l'un des poisons dont Médée faisait usage. Quoi qu'il en soit, le colchique renferme dans toutes ses parties, et en proportions plus ou moins considérables, un principe irritant, amer et fortement toxique. Ce principe, la *colchicine*, fut confondu d'abord avec la vératrine, et c'est en 1833 que Geiger et Hesse le distinguèrent nettement de ce dernier alcaloïde et firent connaître ses propriétés.

Colchicine. — La colchicine est un alcali végétal, cristallisant en aiguilles déliées ou en prismes; elle est amère et vénéneuse. A très-faible dose elle détermine des vomissements et des purgations, mais elle ne provoque point d'éternuments, comme le fait la vératrine; il suffit d'un demi-centigramme pour tuer un chat. Elle est un peu soluble dans l'eau et se dissout aisément dans l'acool et dans l'éther.

Elle n'est que faiblement alcaline au papier de tournesol, et cependant elle se combine avec facilité aux acides et les sature complétement; les sels qui en résultent sont amers, presque tous cristallisables et inaltérables à l'air comme la colchicine elle-même.

La colchicine est incolore et n'a point d'odeur; elle fond à une température peu élevée. Ses solutions présentent les caractères suivants:

Avec la *teinture d'iode*, on obtient un précipité rouge kermès.

Le *chlorure de platine* précipite en jaune.

L'*infusion de noix de galle* forme un précipité jaune pâle.

La colchicine traitée, par l'*acide nitrique* concentré, donne une coloration bleue ou violette qui passe ensuite au vert et au jaune.

Avec l'*acide sulfurique*, elle prend une teinte brun-jaunâtre; la vératrine, soumise au même réactif, se colorerait en violet : c'est un moyen de distinguer ces deux alcaloïdes. D'ailleurs la vératrine est insoluble dans l'eau, et nous avons vu que la colchicine se dissout un peu dans ce liquide.

Les sels de colchicine possèdent les mêmes caractères que la colchicine.

Pour préparer la colchicine, on épuise à chaud les semences de colchique par de l'acool aiguisé d'acide sulfurique. On ajoute de la chaux, on filtre et l'on neutralise par l'acide sulfurique. On soumet à la distillation pour chasser l'alcool. Le liquide restant dans l'alambic est concentré et traité par le carbonate de potasse : il se forme un précipité que l'on dessèche et que l'on dissout dans l'alcool absolu. La solution est décolorée par le noir animal, filtrée et enfin évaporée à une douce chaleur. Après plusieurs cristallisations on obtient un produit très-pur.

Hubschmann a retiré 0.3 0/0 de colchicine des semences, Bley en a extrait 0.2 0/0 ; suivant ce dernier chimiste, les fleurs sèches fournissent 0.25 0/0 d'alcaloïde, et les tubercules secs provenant de la récolte d'automne, 1/2 00/00.

Le rendement des fleurs peut paraître exagéré, mais il faut remarquer qu'il s'agit des fleurs sèches, et que les fleurs fraîches perdent 86 0/0 d'eau par la dessiccation.

Le bulbe de colchique se rencontre dans le commerce à l'état sec, sous forme d'un corps ovoïde, de la grosseur d'un marron et présentant à sa surface des rides longitudinales assez profondes, dues à la dessiccation. Il est convexe d'un côté, et creusé de l'autre dans le sens de la longueur; d'un jaune pâle à l'extérieur, blanc et d'apparence farineuse à l'intérieur. Il est âcre au goût et très-actif, mais moins que le bulbe récent; son odeur est nulle.

Les propriétés du bulbe de colchique ne sont pas les mêmes à toutes les époques de l'année, et la saison de la récolte est une question importante à considérer. Nous avons vu que chaque année, au mois d'août, un nouveau bulbe se développe sur le côté du bulbe primitif et s'accroît aux dépens de celui-ci. C'est donc un peu avant la naissance du second bulbe qu'il faudrait recueillir le premier. Mais comment découvrir une plante, lorsqu'il n'y a aucune tige, aucune fleur, aucune feuille, en un mot aucun signe extérieur qui puisse en faire soupçonner l'existence? Il faut alors attendre l'apparition des fleurs, qui n'a lieu qu'aux premiers jours de l'automne ; à cette époque, le bulbe a déjà perdu un peu de sa vigueur, il est vrai, mais il est impossible de le récolter plus tôt.

La difficulté de se procurer les bulbes de colchique dans les conditions voulues a conduit plusieurs praticiens à se servir des semences, de préférence aux bulbes, pour les préparations du colchique. Les effets des semences sont plus constants, et il est toujours facile de récolter ces dernières en temps convenable ; d'ailleurs, leurs propriétés sont les mêmes que celles des bulbes.

Propriétés et usages thérapeutiques. — Le colchique, administré à dose peu élevée, détermine des nausées, la diarrhée, des vertiges et une plus grande abondance d'urine.

On lui attribuait autrefois des propriétés merveilleuses, et on alla jusqu'à le porter en amulette, dans le but d'éviter les fièvres, la peste et les maladies épidémiques en général.

Storck, de Vienne, est le premier qui nous ait transmis des notions sérieuses sur les propriétés du colchique. Ayant observé l'action fortement diurétique de cette plante, il fit usage du bulbe dans le traitement de l'hydropisie, et plus tard le conseilla dans l'asthme dit humide. Son exemple fut suivi par Zach, Kraft, Plenek, Collin, etc., et pendant longtemps le colchique fut réservé, d'une manière exclusive, au traitement des deux affections précédentes.

Vers l'année 1814, plusieurs médecins anglais obtinrent des succès assez brillants dans le traitement de la goutte à l'aide de l'*Eau médicinale d'Husson*, dans la composition de laquelle entre le colchique. Après eux, et dans plusieurs contrées de l'Europe, un grand nombre de médecins firent des essais sur la même maladie avec la teinture et le vin de colchique et arrivèrent également à de bons résultats. Depuis cette époque, le colchique n'est plus employé dans l'hydropisie, mais il occupe une place importante parmi les préparations antigoutteuses et antirhumatismales.

Nous allons passer en revue les principales formes médicamenteuses des bulbes et des semences de colchique :

Teintures.

Avec bulbes.		*Avec semences.*	
℞ Bulbes........................	100	℞ Semences pulvérisées grossièrement.	100
Alcool à 60°....................	500	Alcool à 60°......................	1000

Ces deux préparations se font de la même manière : on fait macérer pendant dix jours, on passe avec expression et l'on filtre; mais la teinture obtenue avec les semences mérite la préférence, parce qu'elle est plus constante dans sa composition.

Ce médicament s'emploie à la dose de 2 à 14 grammes dans une potion ou dans un litre de tisane.

L'*alcoolature* se prépare avec les bulbes de colchique frais râpés, en prenant parties égales de bulbes et d'alcool à 85°. La macération doit durer quinze jours.

L'*Eau médicinale d'Husson* est faite avec une partie de bulbes frais et deux parties d'alcool. Dose : cinq à six gouttes dans une cuillerée d'eau.

Extrait.

℞ Semences de colchique en poudre grossière....................	500
Alcool à 60°...	3000

On fait digérer les semences pendant plusieurs heures dans la moitié de la quantité d'alcool indiquée et l'on passe avec expression; le marc est soumis au même traitement avec la seconde moitié du liquide. Après avoir réuni et filtré les deux liqueurs, on les distille pour en retirer l'alcool, puis on concentre le résidu. Celui-ci est dissous dans quatre fois son poids d'eau distillée froide; on filtre et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait.

Vin de Colchique.

Le vin de colchique se prépare avec les bulbes ou avec les semences. On fait macérer pendant dix jours trente parties de semences ou de bulbes secs dans cinq cents parties de vin de Malaga, en agitant de temps en temps. On passe avec expression et l'on filtre.

Se donne à la dose de 5 à 25 grammes par jour dans une potion.

D'après M. Bouchardat, le spécifique de Reynold, contre la goutte, est préparé avec huit parties de bulbes de colchique frais, seize parties de vin de Xérès et une partie de rhum. Le liquide est coloré avec les fleurs du coquelicot.

Le VINAIGRE et le MELLITE de colchique sont peu usités aujourd'hui.

Pour obtenir le vinaigre, on introduit dans un matras et on laisse macérer pendant huit jours cent parties de bulbes secs et douze cents parties de vinaigre blanc.

Quant au mellite, il se prépare de la manière suivante : On jette cinquante parties de bulbes secs dans trois cents parties d'eau bouillante et on laisse infuser pendant douze heures. On ajoute à la liqueur passée et décantée, après un repos suffisant, six cents parties de miel blanc et l'on évapore jusqu'à ce que le mellite bouillant marque 31° B. On clarifie ensuite à la pâte de papier et l'on passe.

Le mellite se prend dans de la tisane, à la dose de 15 à 60 grammes dans les vingt-quatre heures.

D'après Trousseau, le principe actif des pilules de Lartigue est probablement le colchique.

Les fleurs de colchique, suivant le professeur Forget, peuvent également servir à la préparation de quelques médicaments. Elles sont surtout avantageuses contre le rhumatisme chronique aigu. Pour le traitement de cette maladie, on les emploie en teinture que l'on administre par gouttes.

Vu bon à imprimer :

BUSSY.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

Paris, imprimerie PAUL DUPONT, rue de Grenelle-Saint-Honoré, 45 (Ancien hôtel des Fermes). (3060. — 7-8.)